

УДК 536.77:541.123.4

С.А. ХРАПКО (канд.техн.наук, доц.)

Донецкий национальный технический университет, Донецк

ОБ ЭЛЕКТРОННОМ ВКЛАДЕ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАСТВОРОВ

Получено общее уравнение электронного вклада в термодинамические функции фаз с участием элементов переменной валентности. Показано, что использование нового подхода позволяет описать поведение элементов с переменной валентностью с принципиально новых позиций.

Ключевые слова: распределение элементов, переменная валентность, электронный вклад.

Постановка задачи

Вопросы описания поведения элементов с переменной валентностью при распределении между металлом и шлаком играют важную роль в теоретической и практической металлургии, поскольку для построения автоматических систем управления и проектирования сталеплавильных процессов необходима высокая точность термодинамической модели прогноза распределения элементов в многокомпонентной многофазной системе металл-шлак-газ. Строго говоря, элементов постоянной валентности в природе не существует, т.к. все соединения хотя бы немного нестехиометричны (например, в CaO при $P_{O_2} = 1$ атм. и при $P_{O_2} = 10^{-10}$ атм. должны быть различные $\mu_{(O)}$, а поскольку $\mu_{(O)}$ при постоянной температуре есть функция только состава фазы, то должно быть хотя бы ничтожное отличие состава, пусть даже не фиксируемое известными методами химического анализа). Постоянная валентность является упрощением в отсутствии данных по ее зависимости от состава фазы (особенно, при ее незначительной зависимости). Несмотря на то, что многие оксиды (такие как CaO , MgO , SiO_2 и др.) имеют очень широкий интервал постоянной валентности, в металлургии существует и большое количество принципиально важных элементов, проявляющих существенно переменную валентность. К ним, прежде всего, относятся железо и хром [1, 2].

Анализ публикаций по теме исследования

«Классическое» рассмотрение распределения элементов между металлом и шлаком в зависимости от окислительно-восстановительных условий (окисленности системы) приводит к следующему виду зависимости [3, 4]:

$$\ln l_i = \ln K_i + \frac{v_i}{v_O} \ln l_O, \quad (1)$$

где l_i – коэффициент распределения элемента i между шлаком и металлом (или газом); v_i – валентность (степень окисления) элемента i ; K_i – константа равновесия реакции для элемента i .

Уравнение (1) представляет собой уравнение прямой линии с угловым коэффициентом v_i/v_O и постоянным коэффициентом $\ln K_i$. Вместо $\ln l_O$ без особых потерь в общности можно использовать $\ln p_{O_2}^{-1/2}$ (при малых концентрациях и без учёта коэффициентов активности, которые в данном случае не играют особой роли).

По данным авторов [1, 2] валентность v_i также зависит от $\ln l_O$ (или $\ln p_{O_2}^{-1/2}$) – чем выше $\ln l_O$ (ниже $\ln p_{O_2}^{-1/2}$), тем меньше валентность элементов с положительной валентностью (в частности, v_{Fe} и v_{Cr}). Вероятно, обратное должно наблюдаться для элементов с отрицательной валентностью. Обработка большого количества данных [1, 2] подтверждает эту зависимость с высоким коэффициентом достоверности (рис. 1а).

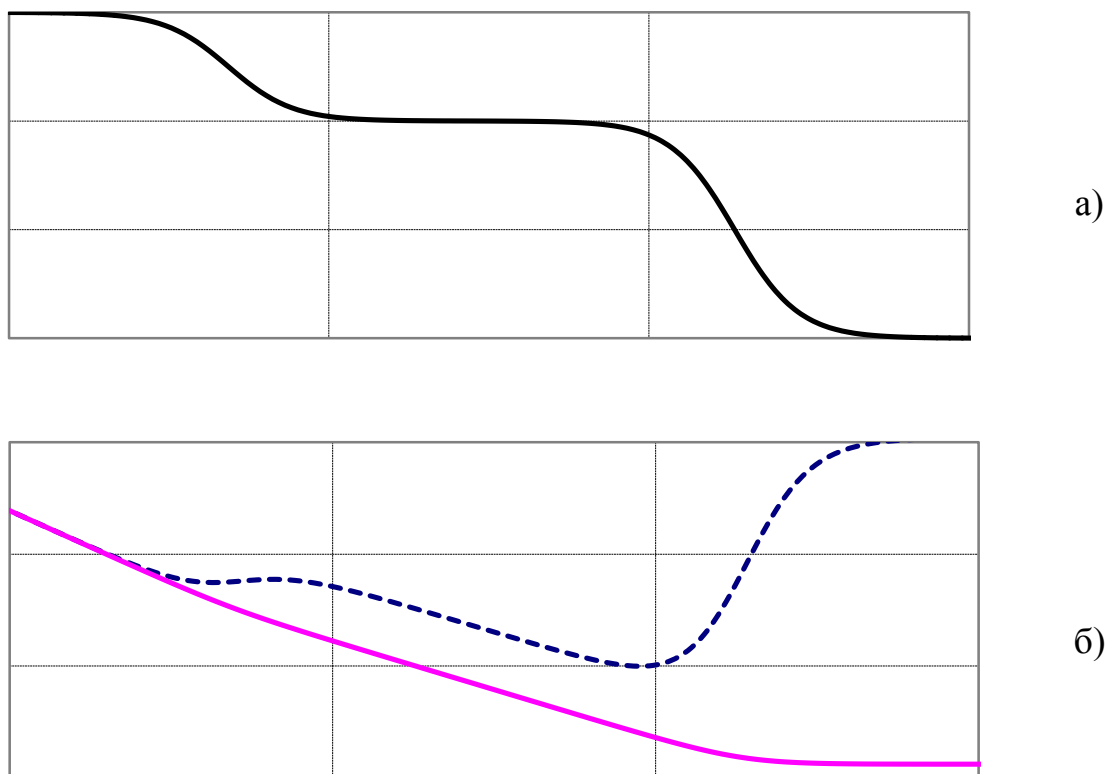


Рисунок 1 – Зависимость валентности (а), фактического (б, сплошная) и расчётного (б, прерывистая) логарифма коэффициента распределения элемента переменной валентности от окисленности системы.

Фактический вид зависимости распределения элементов с переменной валентностью между шлаком и металлом от окисленности системы приведён на рис. 1б [1, 2]. Эта зависимость имеет монотонный характер – с повышением $\ln l_O$ (понижением $\ln p_{O_2}$) содержание элемента в шлаке уменьшается. Однако использование (1) для расчёта даёт совершенно другой результат – немонотонное изменение $\ln l_i$ в зависимости от $\ln l_O$. Все попытки получить «правильную» зависимость с использованием (1) оказались безуспешными. Впрочем, уравнение (1) доказано в предположении, что валентности всех элементов являются постоянными, поэтому ожидать от (1) «правильного» вида зависимости $\ln l_i$ от $\ln l_O$ нет никаких оснований [3, 4]. Классический метод Гиббса также не даёт ответ на этот вопрос.

Формулировка целей статьи

В дальнейшем изложении сделана принципиальная попытка решить задачу расчёта распределения элементов переменной валентности между шлаком и металлом (или газом) с классических позиций физической химии и термодинамики Гиббса, а также вычислить электронный вклад в интегральные функции смешения.

Учёт переменной валентности

Рассмотрим оксидную (солевою) фазу, содержащую элементы переменной валентности. В простейшем случае достаточно принять зависимость валентности от состава хотя бы для одного элемента из составляющих фазы (пусть даже присутствующего в незначительном количестве).

Поскольку рассматривается фаза, набранная из электрически нейтральных компонентов (атомов, элементов Периодической системы), то должно выполняться балансовое уравнение электронейтральности:

$$\sum_{i=1}^k n_{(i)} \nu_i = 0, \quad (2)$$

где $n_{(i)}$ – число молей компонента i в оксидной фазе; ν_i – валентность (степень окисления) элемента i ; k – число компонентов.

Собственно говоря, именно из этого уравнения и вычисляются валентности элементов при расчёте их зависимостей от состава, температуры и окисленности фазы, поэтому (2) больше является способом интерпретации экспериментальных данных, чем теоретически обоснованным уравнением. При этом валентность одного из элементов принимается постоянной и известной (например, для кислорода $\nu_{(O)} = -2$), а остальные вычисляются, исходя из измеренного химического состава фазы.

В работах [1, 2] показано, что валентность элементов определяется, в основном, температурой и положением уровня Ферми в фазе μ (химическим потенциалом электронов):

$$v_i = v_i^{\max} - s_i + \sum_{j=1}^{s_i} \left(1 + \exp\left(\frac{\mu - E_{ij}}{RT}\right)\right)^{-1}, \quad (3)$$

где v_i^{\max} – максимальное целочисленное значение валентности; s_i – число энергетических уровней с изменяющейся заселённостью; E_{ij} – параметры уравнения валентности (энергетические уровни j элемента i).

Вообще говоря, вид зависимости валентности (а именно, величины E_{ij}) от μ может незначительно изменяться при изменении состава фазы:

$$v_i = v_i(T, \mu, \bar{n}_{(j)}). \quad (4)$$

Подставляя (3)-(4) в (2) получим уравнение, связывающее уровень Ферми и состав фазы:

$$\sum_{i=1}^k n_{(i)} v_i(T, \mu, \bar{n}_{(j)}) = 0. \quad (5)$$

Уравнение (5) относительно μ в общем случае может быть аналитически не разрешимым (хотя легко решается численно). В любом случае, из (5) видно, что уровень Ферми однозначно определяется составом фазы и температурой, т.е. уравнением (5) неявно задаётся выражение

$$\mu = \mu(T, \bar{n}_{(j)}). \quad (6)$$

Хотя, как уже было сказано, аналитически получить (6) не всегда возможно, тем не менее, эта зависимость фактически существует, поэтому из (5), используя правила неявного дифференцирования функций, можно найти зависимость μ от состава фазы в виде производных (которые нам понадобятся в дальнейшем):

$$\frac{\partial \mu}{\partial n_{(i)}} = \frac{1}{V} \left(v_i + \sum_j n_{(j)} \frac{\partial v_j}{\partial n_{(i)}} \right), \quad V = - \sum_j n_{(j)} \frac{\partial v_j}{\partial \mu}. \quad (7)$$

Явная зависимость v_i от состава фазы ($\partial v_i / \partial n_{(j)}$), возможно, будет учтена впоследствии, а в качестве первого приближения используем формулу (3), в которой v_i определяется только уровнем Ферми и температурой, т.е. $\partial v_i / \partial n_{(j)} \equiv 0$, тогда (7) принимает вид:

$$\frac{\partial \mu}{\partial n_{(i)}} = \frac{v_i}{V}. \quad (8)$$

Отметим, что из структуры формулы (3) следует, что $\partial v_j / \partial \mu$ всегда строго меньше нуля, поэтому $V > 0$ и величины (7)-(8) всегда могут быть вычислены ($V \neq 0$), даже если известна зависимость (3) хотя бы для одного элемента, а для остальных приближённо принята постоянная валентность

($\partial v_j / \partial \mu \approx 0$). Величина $\partial \mu / \partial n_{(i)}$ может принимать очень большие значения по абсолютной величине, особенно в области слабой зависимости валентности от μ (вдали от областей смены валентности), поскольку при этом V в знаменателях(7)-(8) близко к нулю. Это свидетельствует о том, что в таких условиях ничтожно малое изменение состава фазы должно сопровождаться существенным изменением окислительно-восстановительного потенциала (и наоборот), что реально наблюдается для фаз с малой нестехиометрией.

Отметим также, что, так как всегда $V > 0$, то знак $\partial \mu / \partial n_{(i)}$ совпадает со знаком валентности добавляемого элемента: при добавлении элемента с положительной валентностью μ увеличивается (условия становятся более восстановительными, P_{O_2} снижается), отрицательной – μ снижается (более окислительные условия, P_{O_2} увеличивается, хотя в (7) зависимость может иметь несколько иной характер).

Возвращаясь к анализу (2), получим, что при изменении состава фазы (например, увеличении $n_{(i)}$) уровень Ферми μ и, следовательно, все валентности v_j изменяются таким образом, что справедливость (2) не нарушается. Иными словами, нарушение (2) в принципе невозможно ни при каких обстоятельствах, т.е. оно является тождеством. Если при заданных составе фазы и уровне Ферми нарушается (2), то фаза в таких условиях существовать не может (либо мы ошиблись при вычислении параметров уравнений валентности (3)-(4)). Как правило, в действительности уравнения (2) и (5) используются иначе: задаётся состав фазы $\bar{n}_{(j)}$, из (5) вычисляется μ , после чего из (3)-(4) можно определить также и текущие валентности всех элементов.

Исключением является лишь единственный случай, когда считаются постоянными валентности всех элементов, составляющих фазу. Очевидно, что при этом определение μ по составу фазы становится невозможным (μ не зависит от состава фазы и может быть любым), а состав фазы, соответственно, должен всегда удовлетворять (2) при любом μ , т.е. (2) превращается в дополнительное ограничение на допустимый состав фазы [4].

Вычисление химических потенциалов

При вычислении свободной энергии (смещения) оксидной фазы выделим в ней два слагаемых, отвечающих атомному и электронному вкладам:

$$G^{шл} = G^{яд} + G^{эл}. \quad (9)$$

Дифференцируя (9) по $n_{(i)}$, получим химический потенциал элемента i в фазе:

$$\mu_{(i)} = \frac{\partial G^{шл}}{\partial n_{(i)}} = \frac{\partial G^{яд}}{\partial n_{(i)}} + \frac{\partial G^{эл}}{\partial n_{(i)}} = \mu_{(i)}^{яд} + \mu_{(i)}^{эл}. \quad (10)$$

В дальнейшем будут рассматриваться, в основном, химические потенциалы, из которых свободная энергия (или вклады в неё) всегда могут быть рассчитаны по формуле:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_{(i)} n_{(i)}. \quad (11)$$

Первые слагаемые в (9)-(10), соответствующие вкладу атомных “островов” в энергию (энтропию) образования фазы зависят только от температуры и номинального состава фазы (не зависят от окислительного потенциала и уровня Ферми) и подробно рассмотрены в работах [3, 5, 6]. На вторых слагаемых остановимся подробнее.

Отметим, что вид выражения для химического потенциала не является произвольным [7,8], поскольку должен удовлетворять уравнениям (10) и (11) одновременно, откуда

$$\sum_{j=1}^k n_{(j)} \frac{\partial \mu_{(j)}}{\partial n_{(i)}} \equiv 0. \quad (12)$$

В общем случае электронный вклад в химический потенциал является функцией температуры и точного химического состава фазы (особенно, отклонений от стехиометрии), однако как было показано ранее, ничтожные изменения состава могут приводить к существенному изменению электронных характеристик фазы. Влияние состава проявляется посредством его влияния на уровень Ферми, который и является основным параметром, определяющим величину электронного вклада и его зависимость от внешних условий. Хотя в принципе возможна и явная зависимость электронного вклада от $\bar{n}_{(j)}$, в качестве первого приближения примем его зависимость только от температуры и уровня Ферми:

$$\mu_{(i)}^{эл} = \mu_{(i)}^{эл}(T, \mu). \quad (13)$$

Рассмотрим следующую производную электронного вклада по составу фазы и учтём (13) и(7)-(8):

$$\frac{\partial \mu_{(i)}^{эл}}{\partial n_{(j)}} = \frac{\partial \mu_{(i)}^{эл}}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial n_{(j)}} = \frac{\partial \mu_{(i)}^{эл}}{\partial \mu} \cdot \frac{v_{(j)}}{V}. \quad (14)$$

Поскольку химические потенциалы являются первыми производными (10) интегральной функции (9), то вторые перекрёстные производные должны совпадать (независимость результата от порядка дифференцирования):

$$\frac{\partial \mu_{(i)}^{\text{эл}}}{\partial n_{(j)}} = \frac{\partial \mu_{(j)}^{\text{эл}}}{\partial n_{(i)}}. \quad (15)$$

Подставим (14) в (15):

$$\frac{\partial \mu_{(i)}^{\text{эл}}}{\partial \mu} \cdot \frac{v_j}{V} = \frac{\partial \mu_{(j)}^{\text{эл}}}{\partial \mu} \cdot \frac{v_i}{V}. \quad (16)$$

Разделяя по элементам, получим:

$$\frac{1}{v_i} \cdot \frac{\partial \mu_{(i)}^{\text{эл}}}{\partial \mu} = \frac{1}{v_j} \cdot \frac{\partial \mu_{(j)}^{\text{эл}}}{\partial \mu} = \dots = \frac{1}{v_k} \cdot \frac{\partial \mu_{(k)}^{\text{эл}}}{\partial \mu} = P, \quad (17)$$

откуда

$$\frac{\partial \mu_{(i)}^{\text{эл}}}{\partial \mu} = v_i P, \quad (18)$$

где P – неизвестная величина (или функция).

Для проверки выполнения требования (12) подставим в него (14) и (18):

$$\sum_{j=1}^k n_{(j)} \frac{\partial \mu_{(j)}^{\text{эл}}}{\partial n_{(i)}} = \sum_{j=1}^k n_{(j)} \frac{\partial \mu_{(j)}^{\text{эл}}}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial n_{(i)}} = \frac{\partial \mu}{\partial n_{(i)}} P \sum_{j=1}^k n_{(j)} v_j \equiv 0, \quad (19)$$

что и требуется с точки зрения формальной термодинамики.

Величина P в (18) не зависит от сорта элемента i (одинакова для всех элементов), однако зависит от T и μ (но не от $\bar{n}_{(j)}$, см. (13)), и её конкретный вид неизвестен. Тем не менее, можно сделать ряд выводов.

Электронный вклад в химический потенциал и свободную энергию составляет:

$$\mu_{(i)}^{\text{эл}} = \int v_i P d\mu, \quad (20)$$

$$G^{\text{эл}} = \sum_{i=1}^k n_{(i)} \int v_i P d\mu. \quad (21)$$

При постоянной валентности элемента i получим:

$$\mu_{(i)}^{\text{эл}} = v_i \cdot \int P d\mu = M v_i, \quad (22)$$

где $M = \int P d\mu$ – некоторая функция от μ и T .

Если принять постоянную валентность всех элементов, то

$$G^{\text{эл}} = \sum_{i=1}^k n_{(i)} v_i \cdot \int P d\mu = M \sum_{i=1}^k n_{(i)} v_i \equiv 0. \quad (23)$$

В работе [4] отмечается, что при постоянной валентности слагаемое $M v_i$ имеет определённый физический смысл, характеризуя, например,

окисленность системы (её можно связать с уровнем Ферми μ , парциальным давлением кислорода P_{O_2} и т.д.). Кроме того, это слагаемое может быть интерпретировано следующим образом: $\mu_{(i)}$ представляет собой «внутренний» (т.е. «ионный») химический потенциал элемента i в фазе, а $\mu_{(i)} = \mu_{(i)}^{яд} + \mu_{(i)}^{эл} = \mu_{(i)}^{яд} + M\nu_i$ – изменение энергии Гиббса фазы при добавлении электронейтрального атома i (вместе с ν_i электронами), т.е. «внешний» («видимый» другими фазами) химический потенциал элемента i . В этом случае величина M имеет очень простой физический смысл – химический потенциал электронов, т.е. уровень Ферми μ , тогда получим, что без потери общности $P \equiv 1$.

Ранее было отмечено, что для определения валентности элементов из химического состава фазы по уравнению (2) необходимо принять известным (задать) значение или вид зависимости валентности хотя бы одного из элементов. В металлургических условиях обычно считается, что валентность кислорода постоянна и равна -2. Воспользуемся тем же предположением для дальнейших рассуждений. Кроме того, необходимо учесть тот факт, что в физико-химических экспериментах уровень Ферми не является непосредственно измеряемой величиной. О нем можно судить на основании косвенных данных (измерений), например, по распределению элементов между двумя фазами. В качестве второй фазы выбирается такая, в которой химические потенциалы элементов вычисляются достаточно надёжно, например, в газовой или металлической фазах. Поэтому для приведения выражений (3) и (20)-(23) к виду, в котором присутствуют только непосредственно измеряемые величины, воспользуемся условием равновесия Гиббса в терминах химических потенциалов и подставим (10):

$$\mu_{(i)}^{эл} = \mu_{[i]} - \mu_{(i)}^{яд}. \quad (24)$$

В качестве «элемента сравнения» выбирается, как правило, элемент с постоянной валентностью, присутствующий во всех фазах в достаточных количествах. Рассмотрим элемент r , имеющий постоянную (и известную) валентность (например, кислород), тогда из (22) получим:

$$M(\mu) = \frac{\mu_{(r)}^{эл}}{\nu_r} = \frac{\mu_{[r]} - \mu_{(r)}^{яд}}{\nu_r} = f(y), \quad (25)$$

где y – величина, непосредственно измеряемая или вычисляемая из первичных экспериментальных данных; $f(y)$ – функциональный вид взаимосвязи этой величины с химическими потенциалами в (25) (т.е. формула пересчёта).

Тогда уровень Ферми определяется через y следующим образом:

$$\mu = \tilde{M}(f(y)) = \bar{M}(y), \quad (26)$$

где $\tilde{M}(x)$ – функция, обратная M (т.е. $\tilde{M}(M(x)) = x$).

Подстановка (26) в (3) даёт уравнение, позволяющее описывать (рассчитывать) валентность элемента i по известному распределению элемента r :

$$v_i = v_i(\mu) = v_i(\bar{M}(y)) = v_i^*(y), \quad (27)$$

где $v_i^*(y) = v_i(\bar{M}(y)) = v_i(\tilde{M}(f(y)))$ – уравнение валентности, выраженное в зависимости от y , а не от μ (неизмеряемый параметр μ заменен на измеряемый параметр y посредством преобразования функцией \bar{M}).

В этом уравнении неизвестными, требующими определения из экспериментальных данных по наилучшему согласию расчёта и эксперимента, являются параметры уравнения (3) E_{ij} и, главное, вид функций $\tilde{M}(x)$ и $v_i^*(y)$. Подстановка (25)-(27) в (20) для любого элемента даёт следующее:

$$\begin{aligned} \mu_{(i)}^{\text{эл}} &= \int v_i(\mu) M'(\mu) d\mu = \int v_i(\bar{M}(y)) d(M(\mu)) = \\ &= \int v_i^*(y) d(f(y)) = \int v_i^*(y) f'(y) dy \end{aligned} \quad (28)$$

При постоянной валентности элемента i получим:

$$\mu_{(i)}^{\text{эл}} = v_i \int f'(y) dy = v_i f(y) + C. \quad (29)$$

Результаты, приведённые в работах [1, 2] показывают хорошее согласие расчёта и эксперимента при использовании в (25) и (27) в качестве y логарифма коэффициента распределения кислорода $\ln l_O$, при этом

$$f(\ln l_O) = \frac{1}{v_r} (\mu_{[r]} - \mu_{(r)}^{\text{яд}}) = -\frac{1}{v_O} (RT \ln l_O + \Delta\mu_O^0) = \frac{RT}{2} \ln l_O + C, \quad (30)$$

а уравнение валентности (27) имеет вид [1]:

$$v_i = v_i^{\text{max}} - s + \sum_{j=1}^s \left(1 + (l_O / l_{Oij})^{1/2} \right)^{-1}, \quad (31)$$

где l_{Oij} – параметры уравнения валентности.

Тогда логарифмы коэффициентов распределения остальных элементов могут быть представлены в виде:

$$\begin{aligned} \ln l_i &= \frac{1}{RT} (\mu_{(i)}^{\text{яд}} - \mu_{[i]}) = -\frac{1}{RT} \mu_{(i)}^{\text{эл}} = \\ &= -\frac{1}{RT} \int v_i^*(y) f'(y) dy = -\frac{1}{2} \int v_i^*(\ln l_O) d \ln l_O \end{aligned} \quad (32)$$

откуда при постоянной валентности получаем уравнение (1)

$$\ln l_i = -\frac{v_i}{2} \ln l_O + C, \quad (33)$$

а при переменной валентности – т.н. «дифференциальный ЗДМ» [1], позволяющий корректно описать поведение элементов переменной валентности:

$$\frac{d \ln l_i}{d \ln l_O} = -\frac{v_i}{2}. \quad (34)$$

Применимость (30)-(31) к реальным шлакам ещё раз подтверждает, что без потери общности и точности можно принять $M(x) = \tilde{M}(x) = x$ и $P = 1$, тогда уравнения (20)-(22) принимают очень простой вид:

$$\mu_{(i)}^{\text{эл}} = \begin{cases} \int v_i d\mu, & v_i = \text{var}; \\ \mu v_i, & v_i = \text{const}; \end{cases} \quad (35)$$

$$G^{\text{эл}} = \sum_{i=1}^k n_{(i)} \int v_i d\mu. \quad (36)$$

На рис. 2 приведён пример расчёта электронного вклада (36) в энергию смешения для системы $Fe-O$, его анализ будет рассмотрен в дальнейших публикациях.

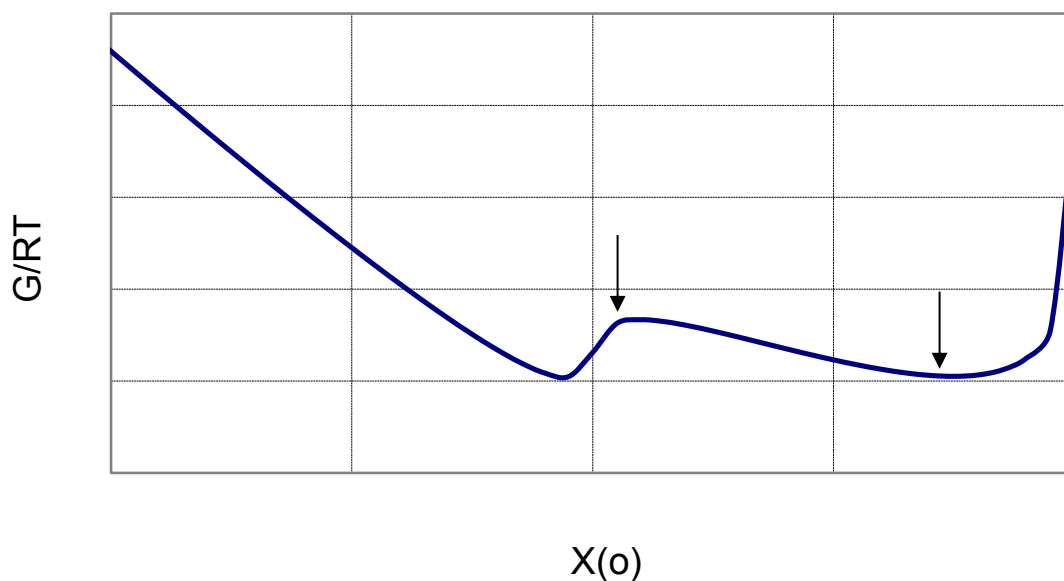


Рисунок 2 – Расчёт электронного вклада в энергию смешения $G^{\text{эл}}/RT$ для системы $Fe-O$. Стрелками отмечены составы системы, соответствующие $Fe_{0,95}O$ и Fe_3O_4 .

Выводы

Таким образом, в данной работе получено общее уравнение электронного вклада в термодинамические функции фаз с участием элементов переменной валентности. Показано, что использование нового подхода позволяет описать поведение элементов с переменной валентностью с прин-

ципиально новых позиций, и позволяет получить более адекватное решение задачи прогноза состава металла и шлака в современных АСУТП.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Иноземцева Е.Н. Термодинамическая модель распределения элементов переменной валентности между металлом и шлаком и оптимизация процесса прямого легирования на ее основе : дисс ... канд. техн. наук : спец. 05.16.02 / Елена Назаровна Иноземцева; Донецкий политехнический ин-т. – Донецк, 1987. – 156 с.
2. Окоукони П.И. Разработка элементов САПР технологии плавки стали : дисс. канд. техн. наук : спец. 05.16.02 / П.И. Окоукони; Донецкий политехнический ин-т. – Донецк, 1993. – 168 с.
3. Пономаренко А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему / А.Г. Пономаренко // ЖФХ. – 1974. – Т.48. – № 7. – С. 1668-1674; № 8. – С. 1950-1958.
4. Храпко С.А. О корректном использовании метода Лагранжа при выводе критериев равновесия Гиббса / С.А. Храпко // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2003. – № 11. – С. 8-10.
5. Храпко С.А. Анализ и сравнение формул субрегулярных растворов для многокомпонентных систем / С.А. Храпко // Металл и литье Украины. – 2006. – №3-4. – С. 35-39.
6. Храпко С.А. Выбор вида формул теории субрегулярных растворов / С.А. Храпко // Сборник трудов ДонНТУ. – 2010. – Вып. № 12 (177). – С. 16-26.
7. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж.В. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
8. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов / И.Р. Пригожин. – М.: Металлургия, 1990. – 360 с.

Надійшла до редакції 11.09.2012

Рецензент д-р техн. наук, проф. О.А. Троянський

С.О. Храпко.

Донецький національний технічний університет, Донецьк

ПРО ЕЛЕКТРОННИЙ ВКЛАД В ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФУНКЦІЇ РОЗЧИНІВ

Отримано загальне рівняння електронного вкладу в термодинамічні функції фаз за участю елементів змінної валентності. Показано, що використання нового підходу дозволяє описати поведінку елементів зі змінною валентністю з принципово нових позицій
Ключові слова: розподілення елементів, елементи змінної валентності, електронний внесок.

S.A. Khrapko

Donetsk National Technical University, Donetsk

ELECTRONIC CONTRIBUTION TO THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF SOLUTIONS

General equation for the electronic contribution to the thermodynamic functions of phases with variable valence elements was obtained. It is shown that the use of the new approach allows describing the behavior of elements with variable valence in terms of fundamentally new positions.

Keywords: elements distribution, electron contribution, variable valence elements